

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|--|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01G 9/20 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 95/18456 (43) Date de publication internationale: 6 juillet 1995 (06.07.95) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB94/00445 (22) Date de dépôt international: 28 décembre 1994 (28.12.94) (30) Données relatives à la priorité: 3889/93-7 29 décembre 1993 (29.12.93) CH (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE [CH/CH]; Ecublens, CH-1015 Lausanne (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ATHANASSOV, Yordan [CH/CH]; Jolimont 37, CH-1008 Priilly (CH). BON- HOTE, Pierre [CH/CH]; Rue de des Fins 7, CH-2068 Haute- rive (CH). GRAETZEL, Michael [DE/CH]; Chemin du Marquisat 7A, CH-1025 Saint Sulpice (CH). (74) Mandataire: ABREMA AGENCE BREVETS ET MARQUES; Rue Centrale 5, Case postale 2065, CH-1002 Lausanne (CH). | (81) Etats désignés: AU, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale. | |
| (54) Title: PHOTOELECTROCHEMICAL CELL AND ELECTROLYTE THEREFOR (54) Titre: PILE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROLYTE POUR CETTE PILE (57) Abstract <p>A cell including a photoanode consisting of at least one polycrystalline titanium dioxide layer on a conductive substrate, a counter-electrode and an electrolyte positioned between these electrodes, at least one of said electrodes being transparent or translucent. The electrolyte includes an oxidation-reduction system which is liquid at room temperature. The first species of the pair making up the oxidation-reduction system advantageously consists of an electrochemically active salt having a melting point below room temperature, and optionally being dissolved in at least one electrochemically inactive salt also having a melting point below room temperature.</p> (57) Abrégé <p>La pile comprend une photoanode, constituée par au moins une couche de dioxyde de titane polycristallin appliquée sur un substrat conducteur, une contre-électrode et un électrolyte placé entre ces électrodes, au moins l'une desdites électrodes étant transparente ou translucide. L'électrolyte comprend un système oxydo-réducteur à l'état liquide à la température ambiante. Avantagieusement, la première espèce du couple constituant le système oxydo-réducteur consiste en un sel électrochimiquement actif, ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, éventuellement en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif dont le point de fusion est également inférieur à la température ambiante.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Gambie | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brazil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovaquie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroon | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LV | Lettonie | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

PILE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROLYTE POUR CETTE PILE

L'invention concerne une pile photo-électrochimique régénératrice comprenant une photoanode constituée par au moins une couche d'oxyde métallique semi-conducteur, sur un substrat conducteur, une contre-électrode, ainsi qu'un électrolyte entre ces électrodes, au moins l'une de ces électrodes étant transparente ou translucide et ledit électrolyte comprenant un système oxydo-réducteur constitué par un mélange d'au moins un sel électrochimiquement actif et d'au moins une molécule apte à former un système oxydo-réducteur avec l'anion ou le cation de ce sel.

L'invention concerne notamment une pile de ce genre dans laquelle ladite couche d'oxyde métallique semi-conducteur est polycristalline, en particulier une pile dans laquelle cette couche est constituée de dioxyde de titane TiO_2 nanocristallin, sensibilisé par au moins une substance chromophore, la surface de la photoanode en contact avec l'électrolyte étant poreuse avec un facteur de porosité de préférence au moins égal à 20.

Le terme "nanocristallin" signifie que l'oxyde métallique semi-conducteur, en l'occurrence l'oxyde de titane, est sous forme polycristalline avec des dimensions de grains de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple de 10 à 50 nanomètres.

Le "facteur de porosité" est défini comme étant le rapport de la surface photo-électrochimiquement active de la photoanode à la surface du substrat recouverte par la, ou les, couche(s) d'oxyde métallique semi-conducteur.

On connaît déjà des piles de ce genre, notamment celle qui est décrite dans le brevet US No. 4,927,721 et celle qui est décrite dans la demande de brevet internationale WO 91/16719.

- 2 -

Jusqu'à présent, on a utilisé dans une telle pile des électrolytes liquides comprenant une solution d'un système oxydo-réducteur constitué par un mélange d'au moins un sel ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante, avec au moins une molécule correspondant à l'anion de ce sel, dans un solvant ou un mélange de solvants, tel qu'au moins un solvant organique polaire ayant une constante diélectrique élevée, ou dans un milieu aqueux fortement acide.

Par exemple, le système oxydo-réducteur est constitué par une solution 0,5 M d'iodure de tétrapropylammonium et 40 mM d'iode et le solvant est un mélange d'éthylènedicarbonat et d'acétonitrile.

On a constaté que les piles photo-électrochimiques régénératrices utilisant un électrolyte du genre qui vient d'être mentionné sont susceptibles de présenter divers inconvénients en relation avec la nature et les propriétés d'un tel électrolyte, en particulier les inconvénients suivants:

- En raison de la volatilité des solvants entrant en ligne de compte pour constituer l'électrolyte, il peut se produire, si l'étanchéité du compartiment électrolytique n'est pas parfaite, une évaporation du solvant pouvant entraîner l'arrêt du fonctionnement de la pile ("mort de la pile");
- En cas de fonctionnement de la pile à température inférieure à la température ambiante, par exemple de l'ordre de -10°C à -30°C , il peut se produire une précipitation du sel sous forme d'un solide cristallin, ce qui se traduit par une diminution considérable des performances de la pile à une telle température;
- On peut, en outre, éventuellement constater une diminution progressive des performances de la pile, à une température constante donnée, telle que la température ambiante, résultant d'une instabilité de l'électrolyte pouvant être attribuée à la

- 3 -

décomposition des solvants utilisés ou encore à des réactions chimiques parasites entre les constituants du système redox et les solvants;

- Enfin, dans le cas où le solvant comprend du carbonate d'éthylène ou de propylène, il peut y avoir formation de substances à l'état gazeux, telles que du dioxyde de carbone, également par suite de la décomposition du solvant ou de réactions secondaires entre celui-ci et les éléments du système redox, avec pour conséquence non seulement une diminution des performances de la pile, mais encore un risque d'explosion de celle-ci.

La présente invention vise, de façon générale, à éliminer lesdits inconvénients et plus particulièrement à améliorer la stabilité des performances de la pile dans le temps, ainsi qu'en fonction de la température de fonctionnement.

A cet effet, la pile selon l'invention est caractérisée en ce que le système oxydo-réducteur est à l'état liquide à la température ambiante et/ou en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante.

L'invention a également pour objet un électrolyte pour cette pile.

Conformément à une première forme d'exécution de l'électrolyte, celui-ci consiste dans le produit obtenu par adjonction à un sel ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, ou à un mélange de plusieurs sels de ce genre, d'au moins une espèce moléculaire ou d'un élément à l'état neutre constituant un système redox avec au moins un ion de ce sel ou de ces sels.

Par exemple, ledit ion est l'ion iodure I^- et ledit élément est l'iode.

- 4 -

Selon une variante de cette première forme d'exécution, la première espèce du couple constituant le système oxydo-réducteur comprend au moins un sel, ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, et l'on utilise ce sel en solution dans au moins un autre sel, ayant également un point de fusion inférieur à la température ambiante, seul le premier sel susmentionné étant électrochimiquement actif dans le domaine de potentiel de fonctionnement de la pile alors que l'autre sel est, lui, électrochimiquement inactif dans ce domaine de potentiel.

Selon une autre variante de la première forme d'exécution on utilise, comme sel électrochimiquement actif faisant partie du système oxydo-réducteur, un sel ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif dont le point de fusion est inférieur à la température ambiante.

Conformément à une autre forme d'exécution, l'électrolyte comprend, comme première espèce du couple constituant le système oxydo-réducteur, au moins un sel ayant la propriété de cristalliser à l'état solide à la température ambiante mais formant une phase liquide, à cette même température, en présence de la seconde espèce dudit couple.

L'électrolyte selon l'une quelconque des formes d'exécution ou variante mentionnées ci-dessus peut être utilisé soit tel quel, soit sous forme diluée dans un solvant liquide approprié, tel qu'un milieu aqueux ou un solvant organique polaire, ayant une constante diélectrique élevée, ou un mélange de tels solvants.

On obtient ainsi notamment les avantages suivants:

- Dans le cas où l'on utilise l'électrolyte en l'absence de solvant liquide, l'électrolyte a une tension de vapeur extrêmement faible, ce qui élimine ou rend minime le risque

- 5 -

d'évaporation mentionné plus haut à propos des électrolytes de l'art antérieur;

- Toujours dans le cas où l'électrolyte est exempt de solvant liquide, on élimine le risque de diminution des performances qui résulte de la précipitation du ou des sels cristallins dans les solutions électrolytiques conformes à l'art antérieur;

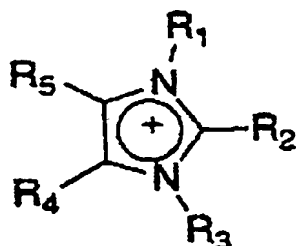
- Dans le cas où l'on utilise l'électrolyte sous forme diluée dans un solvant liquide, une éventuelle séparation de phase, lors d'un fonctionnement de la pile à basse température, se traduit par la présence de deux phases liquides qui assurent chacune le fonctionnement de la pile, de manière indépendante. Par conséquent, les performances de la pile ne diminuent que dans une mesure beaucoup plus faible que lors de la précipitation de sel cristallin observée dans les électrolytes antérieurement connus;

- La proportion de solvant éventuellement utilisé est, de toute façon, nettement inférieure à celle des électrolytes de l'art antérieur, ce qui est un facteur contribuant à l'amélioration de la stabilité de l'électrolyte;

Comme sel ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, on peut notamment utiliser un sel choisi parmi ceux dont le cation est constitué d'un ou plusieurs groupes comportant au moins un atome d'azote quaternaire et ceux dont le cation est constitué d'un ou plusieurs groupes comportant un atome de soufre ternaire ou un atome de phosphore quaternaire.

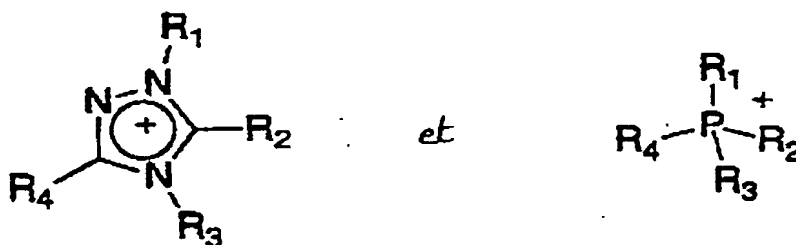
Ledit cation peut être notamment choisi parmi les groupements du type imidazolium de formule générale:

- 6 -



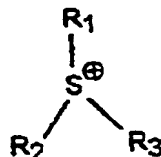
dans laquelle les groupes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyles linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les dérivés de substitution fluorés de groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcényles, les groupes alcynyles, ainsi que les combinaisons de ces groupes et les halogénures correspondants, ou encore parmi les groupes alcoxyalkyles et polyéthers.

Le cation peut également être choisi parmi les groupements du type triazolium ou phosphonium correspondant, respectivement, aux formules générales:



dans lesquelles les groupes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus.

Le cation peut encore être choisi parmi les groupements de formule générale:



- 7 -

dans laquelle les groupes R_1 , R_2 , R_3 ont les significations indiquées ci-dessus.

Il est à noter que les groupements qui viennent d'être indiqués constituent des exemples non limitatifs.

On peut également utiliser des mélanges ou combinaisons contenant au moins deux sels de ce genre, ou encore des mélanges ou combinaisons, liquides à la température ambiante, d'au moins un sel de ce genre avec au moins un sel qui cristallise à la température ambiante. On peut notamment utiliser des mélanges d'un sel électrochimiquement actif, mais relativement visqueux, avec au moins un sel plus fluide, inerte électrochimiquement ou des solutions d'un sel électrochimiquement actif, ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante dans au moins un sel, inerte électrochimiquement, liquide à cette température.

L'anion associé à un ou plusieurs cations appropriés, dans les sels électrochimiquement actifs ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante peut notamment consister en un ion halogénure, plus particulièrement un chlorure, iodure ou bromure, ou en un ion polyhalogénure, ou encore en un anion complexe contenant au moins un ion halogénure.

En particulier, un tel ion polyhalogénure peut être un ion obtenu par adjonction à un halogénure d'une certaine quantité de l'halogène correspondant.

L'anion associé à un ou plusieurs cations, dans les sels électrochimiquement inactifs ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, peut être, notamment, choisi parmi les anions du type perfluoroalcanesulfonate, tels que l'ion trifluorométhanesulfonate $CF_3SO_3^-$, ou encore ceux du type perfluoroalcanoate, tels que l'ion trifluoroacétate CF_3COO^- et ceux du type tris-(perfluoroalcanesulfone)carbures,

- 8 -

tels que l'ion tris-(trifluorométhanesulfone)carbure
(CF_3SO_2) $_3\text{C}^-$.

Par exemple, on peut utiliser comme sel électrochimiquement actif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, au moins l'un des sels suivants:

Iodure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium
Iodure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium;
Iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium;
Iodure de 1-isobutyl-3-méthylimidazolium;
Iodure de 1-hexyl-3-vinylimidazolium;
Bromure de 3-méthyl-1-pentylimidazolium;
Bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolinium.

Comme sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, on peut, notamment, utiliser au moins l'un des sels suivants :

trifluorométhanesulfonate de 1-éthyl 3-méthylimidazolium
trifluorométhanesulfonate de 1-butyl 3-méthylimidazolium
trifluoroacétate de 1,3-diméthylimidazolium
trifluoroacétate de 1-éthyl 3-méthylimidazolium
trifluoroacétate de 1-butyl 3-méthylimidazolium
trifluoroacétate de 1,3-diéthylimidazolium
trifluoroacétate de 1-éthyl 3-butylimidazolium
perfluorobutanoate 1-éthyl 3-méthylimidazolium
perfluorobutanoate de 1-butyl 3-méthylimidazolium

Comme solvant éventuel pour la mise en solution du mélange d'au moins un sel ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, avec ladite molécule ou ledit élément formant un système redox avec ledit sel ou ladite pluralité de sels, on peut notamment utiliser l'eau ou au moins un solvant organique choisi parmi les composés suivants: alcools, notamment l'éthanol et le butanol; nitriles, notamment l'acétonitrile et le butyronitrile; tétraméthylurée; composés hétérocycliques contenant au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène dans l'hétérocycle, notamment la 3-méthyl-2-

- 9 -

oxazolidinone, la 1,3-diméthyl -3, 4, 5, 6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidone, la 1-méthyl-2-pyrrolidone et la diméthylimidazolidinone; le diméthylsulfoxyde; le sulfolane; les cétones supérieures (ex.: pentanone-3).

Exemple 1:

Système redox: Iodure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium/iode.

On prépare l'iodure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium en diluant 0,1 mole de 1-méthylimidazole dans 100 ml de 1,1,1-trichloroéthane et en y ajoutant ensuite, goutte à goutte, sous forte agitation, une solution de 0,1 mole de 1-iodohexane, fraîchement distillé, dans 100 ml de 1,1,1-trichloroéthane. On porte ensuite à reflux, pendant 2h, le mélange ainsi obtenu. On obtient ainsi l'iodure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium sous forme d'un produit liquide huileux, insoluble dans le trichloroéthane que l'on sépare du milieu réactionnel par décantation et que l'on lave deux fois avec 50 ml de trichloroéthane. Finalement, on sèche le produit pendant 2 heures à 80°C, sous pression réduite à 0,2 mbar.

On forme ensuite le système redox par mélange de 75 parties en poids de l'huile ainsi obtenue avec 25 parties en poids d'iode.

On utilise tel quel (sans solvant) le produit ainsi obtenu comme électrolyte dans une pile photo-électrochimique régénératrice ayant les caractéristiques suivantes:

- Surface d'électrodes: 0,24 cm²
- Nature de l'anode: film de 7 micromètre de dioxyde de titane TiO₂ sous forme de "nanoparticules" ayant une granulométrie de 20 nm, sensibilisé à l'aide du complexe RuL₂SCN₂ dans lequel le symbole L représente le groupement 2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylate
- Nature de la contre-électrode: verre conducteur à l'oxyde d'étain SnO₂, recouvert d'une couche transparente conductrice de platine.

- 10 -

On obtient les résultats suivants pour une illumination de la pile par une lumière solaire d'une puissance spécifique de 1/10 soleil (80 watts/m²), et une température de fonctionnement de la pile de: 20°C:

- Courant à circuit ouvert: 200 µA
- Tension à circuit ouvert: 520 mV
- Rendement: 4%

Exemple 2:

Electrolyte: mélange de 1 partie, en volume, d'un premier système redox constitué de 95 parties, en poids, d'iodure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium et 5 parties en poids, d'iode et de 2 parties en volume, d'un second système redox constitué d'une solution de 0,3 mole d'iodure de lithium LiI et 30 mmole d'iode dans la 3-méthyl-2-oxazolidinone.

En utilisant ce mélange en solution dans la 3-méthyl-2-oxazolidinone, comme électrolyte dans une pile photo-électrochimique régénératrice ayant des électrodes de même nature que la pile de l'exemple 1, mais ayant une surface de 0,33 cm², avec illumination par le rayonnement solaire, sous une puissance spécifique de 1/10 soleil (80 watts/m²) et une température de fonctionnement de 20°C, on obtient les résultats suivants:

- courant à circuit ouvert: 330 µA
- tension à circuit ouvert: 640 mV
- rendement: 7,8%

On a constaté que les performances des piles décrites dans les exemples 1 et 2 restent essentiellement inaltérées pendant une période de fonctionnement ininterrompu à température constante de +25°C, de 60 jours.

REVENDICATIONS

1. Pile photo-électrochimique régénératrice comprenant une photoanode constituée par au moins une couche d'oxyde métallique semi-conducteur, sur un substrat conducteur, une contre-électrode, ainsi qu'un électrolyte entre ces électrodes, au moins l'une de ces électrodes étant transparente ou translucide et ledit électrolyte comprenant un système oxydo-réducteur constitué par un mélange d'au moins un sel électrochimiquement actif et d'au moins une molécule apte à former un système oxydo-réducteur avec l'anion ou le cation de ce sel, caractérisé en ce que le système oxydo-réducteur est à l'état liquide à la température ambiante et/ou en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante.

2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche d'oxyde métallique semi-conducteur est polycristalline.

3. Pile selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite couche d'oxyde métallique semi-conducteur est constituée d'oxyde de titane TiO_2 nanocristallin sensibilisé par au moins une substance chromophore.

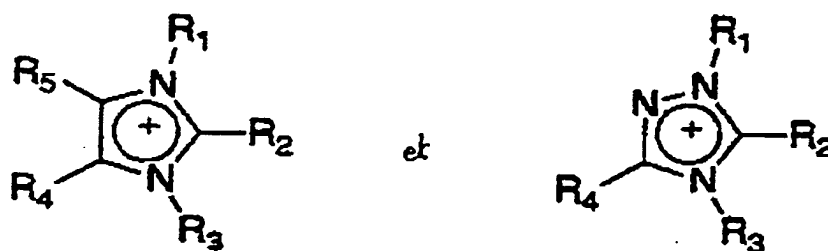
4. Electrolyte pour la pile selon la revendication 1, comprenant un système oxydo-réducteur constitué par un mélange d'au moins un sel électrochimiquement actif et d'au moins une molécule apte à former un système oxydo-réducteur avec l'anion ou le cation de ce sel, caractérisé en ce que ledit système oxydo-réducteur est à l'état liquide à la température ambiante et/ou en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante.

5. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit sel électrochimiquement actif a un point de fusion inférieur à la température ambiante.

- 12 -

6. Electrolyte selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le cation dudit sel est constitué d'au moins un groupe comportant au moins un atome d'azote quaternaire.

7. Electrolyte selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit groupe comportant au moins un atome d'azote quaternaire est choisi parmi les groupements du type, imidazolium et triazolium, correspondant, respectivement, aux formules générales :



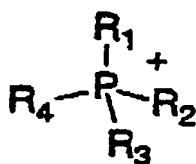
dans lesquelles les groupes R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ sont identiques ou différents et sont choisis parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiées, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les dérivés de substitution fluorés de groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcényles, les groupes alcinyles, ainsi que les combinaisons de ces groupes et les halogénures correspondants, ou encore parmi les groupes alcoxyalkyles et polyéthers, chacun des groupes R₂, R₄ et R₅ pouvant également représenter l'hydrogène.

8. Electrolyte selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le cation dudit sel est constitué d'au moins un groupe comportant un atome de soufre ternaire.

- 13 -

9. Electrolyte selon la revendication 7, caractérisé en ce que le cation dudit sel est constitué d'au moins un groupe comportant un atome de phosphore quaternaire.

10. Electrolyte selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit groupe est un groupe phosphonium correspondant à la formule générale :



dans laquelle les groupes R1, R2, R3 et R4 ont la même signification que celle indiquée dans la revendication 7.

11. Electrolyte selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé par le fait que l'anion dudit sel est un ion halogénure.

12. Electrolyte selon d'une des revendications 5 à 10, caractérisé par le fait que l'anion dudit sel est un ion polyhalogénure.

13. Electrolyte selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé par le fait que l'anion dudit sel est un anion complexe contenant au moins un halogénure.

14. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante comprend au moins un cation tel que spécifié dans l'une des revendications 8 à 10 associé à un anion choisi parmi les anions des types suivants : perfluoroalcanesulfonate, perfluoroalcanoate et tris-(perfluoroalcanesulfone)carbures.

16. Electrolyte selon l'une des revendications 4 à 15, caractérisé par le fait qu'il est sous forme diluée dans un moins un solvant.

17. Electrolyte selon la revendication 16, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi parmi l'eau et les composés suivants: éthanol, butanol, acétonitrile, butyronitrile, tétraméthylurée; 3-méthyl-2-oxazolidone; 1,3-diméthyl-3, 4, 5, 6-tétrahydro -2/1H)-pyrimidone; diméthylimidazolidinone et 1-méthyl-2-pyrrolidinone, le diméthylsulfoxyde, le sulfolane, les cétones supérieures et les mélanges d'au moins deux de ces composés.

18. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il comprend, comme première espèce du couple constituant le système oxydo-réducteur, au moins un sel ayant la propriété de cristalliser à l'état solide à la température ambiante mais formant une phase liquide, à cette température, en présence de la seconde espèce dudit couple.

19. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ledit système oxydo-réducteur comprend au moins deux sels, ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante, dont les anions forment un couple de deux halogénures différents.

20. Electrolyte selon la revendication 19, caractérisé par le fait que ledit couple d'halogénures est le couple iodure/bromure.

21. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit système oxydo-réducteur comprend au moins deux

- 15 -

sels électrochimiquement actifs et en ce qu'il est à l'état dissous dans au moins un sel électrochimiquement inactif ayant un point de fusion inférieur à la température ambiante.

22. Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit système oxydo-éducteur comprend au moins un sel électrochimiquement actif, ayant un point de fusion supérieur à la température ambiante, en solution dans au moins un sel électrochimiquement inactif dont le point de fusion est inférieur à la température ambiante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/IB 94/00445

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01G9/20 | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01G H01M | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | PROCEEDINGS OF THE 16TH INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE. 'TECHNOLOGIES FOR THE TRANSITION'. 9-14 AUGUST 1981, ATLANTA, US pages 779 - 782 K. RAJESHWAR ET AL. 'MOLTEN SALT ELECTROLYTES FOR PHOTOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS' see page 779 - page 780 | 1 |
| A | EP, A, 0 333 641 (GEBRUDER SULZER A.G.) 20 September 1989 cited in the application see column 2, line 20 - line 56 | 2, 3 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 March 1995 | | Date of mailing of the international search report 07. 04. 95 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac. (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Schuermans, N |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/IB 94/00445

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>NATURE, vol.353, 24 October 1991, LONDON GB pages 737 - 740 B.O'REGAN ET AL. 'A LOW-COST, HIGH-EFFICIENCY SOLAR CELL BASED ON DYE-SENSITIZED COLLOIDAL TiO2 FILMS' see page 738, column 1, paragraph 2 -----</p> | 2,3 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

information on patient family members

PCT/IB 94/00445

Form PCT/ISA/218 (previous family member) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc : Internationale No

PCT/IB 94/00445

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 H01G9/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 H01G H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | PROCEEDINGS OF THE 16TH INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE. 'TECHNOLOGIES FOR THE TRANSITION'. 9-14 AUGUST 1981, ATLANTA, US pages 779 - 782 K. RAJESHWAR ET AL. 'MOLTEN SALT ELECTROLYTES FOR PHOTOELECTROCHEMICAL APPLICATIONS' voir page 779 - page 780 ---- | 1 |
| A | EP, A, 0 333 641 (GEBRODER SULZER A.G.) 20 Septembre 1989 cité dans la demande voir colonne 2, ligne 20 - ligne 56 ----- -/- | 2,3. |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non
considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international
ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais
postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres
documents de même nature, cette combinaison étant évidente
pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Mars 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07.04.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:
Office Européen des Brevets, P.B. 5318 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schuermans, N

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don : Internationale No
PCT/IB 94/00445

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>NATURE, vol.353, 24 Octobre 1991, LONDON GB pages 737 - 740 B.O'REGAN ET AL. 'A LOW-COST, HIGH-EFFICIENCY SOLAR CELL BASED ON DYE-SENSITIZED COLLOIDAL TiO2 FILMS' voir page 738, colonne 1, alinéa 2 -----</p> | 2,3 |

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1993)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Doc : Internationale No

PCT/IB 94/00445

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0333641 | 20-09-89 | CH-A- 674596 | 15-06-90 |
| | | JP-A- 1220380 | 04-09-89 |
| | | US-A- 4927721 | 22-05-90 |
| | | US-A- 5084365 | 28-01-92 |
| ----- | | | |

Formulaire PCT/ISA/210 (autres familles de brevets) Juillet 1992